PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-286400

(43) Date of publication of application: 01.11.1996

(51)Int.CI.

G03G 5/05 CO8G 63/672 CO8L 61/20 CO8L 67/03

(21)Application number: 07-093535

(71)Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

19.04.1995

(72)Inventor: MIYAOKA SEIJI

OGOSHI KOJI KANEKO SUSUMU ENDO KEIICHI

(54) COMPOSITION FOR CHARGE TRANSPORT LAYER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THIS COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composition for a charge transport layer for manufacturing an electrophotographic photoreceptor which has high image quality of a print image, rapid light responsiveness, and superior abrasion resistance despite of eliminating halogen based solvent from the consideration to environmental conservation and to provide the electrophotographic photoreceptor using it. CONSTITUTION: A composition for a charge transport layer which contains polyester resin having a repetitive structure unit expressed by a formula (in the formula, R1 and R2 independently express bivalent organic groups respectively and R3, R4, R5, and R6 independently express hydrogen atoms or alkyl groups of carbon numbers 1-4 respectively), amino resin, and a charge transport substance, and an electrophotographic photoreceptor using it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出度公開番号

特開平8-286400

(43)公開日 平成8年(1996)11月1日

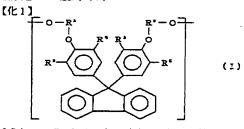
(51) Int.CL.*		胜例配号	庁内整理番号	ΡI			技術表示箇所
G03G	5/05	101		G03G	5/05	101	•
COEG	63/672	NNG		C08G 6	3/672	NNG	
COSL	61/20	LNQ		C08L 6	51/20	LNQ	
	67/03	LPG		6	7/03	LPG	
				容在數求	朱篇宋	請求項の数6	OL (全 10 頁)
(21)出度番号	<u> </u>	特質平7-93535		(71) 出題人	0000344	55	
					日立化总	工業株式会社	·
(22)出度日 平		平成7年(1995)4月19日			京京都第	所宿区西新宿27	「目1番1号
				(72) 発明者	宮岡 福	; _	
					茨城県日	1立市東町四丁目	113番1号 日立化
					成工業物	过会社山崎工場	內
				(72) 発明者	大慈善	数	
					茨城県日	[立市東町四丁]	113番1号 日立化
				1	成工獎材	云会社山岭工地	時
				(72) 発明者	金子 造	<u>t</u>	
				ļ			113番1号 日立化
						过会社山埼工塔	内
				(74)代理人	弁理士	若林 邦彦	
							長終質に続く

(54) 【発明の名称】 電荷輸送層用組成物及びこの組成物を用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 環境保護の立場からハロゲン系溶剤を必要とせず、かつ印刷画像の高画質化、速い光応答性及び耐摩耗性に優れる電子写真感光体を製造できる電荷輸送層用組成物及びこれを用いた電子写真感光体を提供する。

【構成】 一般式(1)



[式中、R¹及びR²は各々独立に2価の有機基を示し、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は各々独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す〕で表される繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂、アミノ樹脂及び電荷輸送性物質を含む傾荷輸送層用組成物及びこれを用いた電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

[式中、R¹及びR²は各々独立に2価の有機基を示し、R³、R⁴、R⁵及びR⁵は各々独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す〕で表される繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂、アミノ樹脂及び電荷輸送性物質を含む電荷輸送層用組成物。

2

【請求項2】 一般式(I)で表される繰り返し単位を 有するポリエステル樹脂が、一般式(II) 【化2】

10

〔式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁵は一般式(I)におけると同意義であり、R¹、R®及びR⁵は各々独立に2価の有機基を示し、m及びnはm/nが1~

10となるように選択される正の整数である〕で表される繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂である請

求項1記載の電荷輸送層用組成物。

【請求項3】 一般式(II)で表される繰り返し単位を 有するポリエステル做胎が、一般式(III) 【化3】

〔式中、m及びnはm/nが1~10となるように選択される正の整数である〕で表される繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂である請求項2記載の電荷輸送層用組成物。

【請求項4】 アミノ樹脂が、アルキルエーテル化アミノ樹脂である請求項1、2又は3記載の電荷輸送層用組成物。

【請求項5】 さらに、ポリエステル樹脂及びアミノ樹脂を溶解できる非ハロゲン溶剤を含む請求項1、2又は3記載の電荷輸送層用組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の電荷 輸送層用組成物を用いた電荷輸送層を有する電子写真感 光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電荷輸送層用組成物及びこの組成物を用いた電子写真感光体に関する。

[0002]

 において有利であることから、最近、広く研究されてい る。その中でも、光吸収により電荷担体を生成する電荷 発生層と、生成した電荷担体を電界により輸送する電荷 輸送層を設けた機能分離型電子写真感光体は、従来、有 機光導電性化合物を使用した電子写真感光体の大きな欠 点であった光応答性、感度等を大幅に向上させることが できるため、最近、急速な進歩を遂げつつある。

【0003】これらの機能分離型有機電子写真感光体 は、カールソン法による電子写真装置(プリンタ、複写 機等)に搭載されて使用される。

【0004】しかし、最近、複写機、レーザービームプ リンタ等の電子写真装置で得られる印刷画像の高面質化 及び電子写真装置の小型化による印刷速度の高速化によ り、電子写真感光体には、得られる印刷画像の高画質 化、長寿命化及び速い光応答性が益々強く要求されるよ うになってきている。

【0005】従来、電子写真感光体の電荷輸送層のバイ ンダ樹脂としては、透明性、機械的強度の点から下記式

で表される繰り返し構造単位を有するピスフェノールA 型ポリカーボネート樹脂が最も一般的に利用されてい

【0006】電荷輸送層用組成物は、電荷輸送性物質、 バインダ樹脂であるビスフェノールA型ポリカーボネー ト樹脂及び可塑剤、流動性付与剤、ピンホール制御剤等 の必要に応じて使用される添加剤を溶剤に均一に溶解又 so は分散させて調製される。

【0007】しかし、ビスフェノールA型ポリカーボネ ート樹脂は溶解性に劣るため、ハロゲン系溶剤(塩化メ チレン、1、2ージクロルメタン、1、1、2ートリク ロルエタン等)、ハロゲン系溶剤の混合物又はハロゲン 系溶剤と非ハロゲン系溶剤との混合物を使用している。

【0008】また、高速光応答性を得るために、電荷輸 送層用組成物中の電荷輸送性物質を増加させている。

【0009】電荷輸送性物質を増量した電荷輸送層用組 成物は、溶液状態では電荷輸送性物質とビスフェノール A型ポリカーボネート樹脂が均一に溶解しているが、こ れを乾燥し、溶剤を除去して形成した固相状態の電荷輸 送層では、電荷輸送性物質とピスフェノールA型ポリカ ーポネート樹脂が相分離し、塗膜が形態的にも組成的に も不均一となる傾向があり、このような電荷輸送層用組 成物を用いて電子写真感光体の形成を行うと、使用時の 初期から、かぶり、黒点、白抜け等の画像欠陥を生じ、 高速光応答性と高画質を満足する電子写真感光体を得る ことができない。また、配摩耗性が劣るために、くり返 して使用すると、電荷輸送層の膜厚が薄くなり、かぶり ช 【0014】一般式(1)における2価の有機基である

や黒点等の画像欠陥が発生する。また、くり返し使用す るうちに電荷輸送層表面に、現像剤(トナー)が被着し て、所謂フィルミング現象を生じ、画像にスジ状の欠陥 を生ずる一因となることがある。一方、地球環境保護の **運動が強まり、オゾン層を破壊するフロンの全廃、地下** 水を汚染するハロゲン系溶剤の規制が強まってきてい

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従 来の技術の問題点を解消し、環境保護の立場からハロゲ ン系溶剤を必要とせず、かつ印刷画像の高画質化、長寿 命化及び速い光応答性に優れる電子写真感光体を製造で きる電荷輸送層用組成物及びこれを用いた電子写真感光 体を提供するものである。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、電荷輸送層用 組成物に特定の繰り返し構造単位を有するポリエステル 樹脂とアミノ樹脂とを組み合わせて用いることによって 上記の目的を達成したものである。

【0012】すなわち、本発明は、一般式(1)

$$\begin{array}{c|cccc}
\hline
(1) \\
(1) \\
\hline
(1) \\
(1) \\
\hline
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
(1) \\
($$

〔式中、R1及びR2は各々独立に2価の有機基を示し、 R3、R1、R5及びR6は各々独立に水素原子又は炭素数 1~4のアルキル基を示す〕で表される繰り返し構造単 位を有するポリエステル樹脂、アミノ樹脂及び電荷輸送 性物質を含む質荷輸送層用組成物及びこの組成物を用い た電荷輸送層を有する電子写真感光体に関する。

【0013】以下、本発明について詳述する。本発明に おける前記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を 有するポリエステル樹脂の分子量は、ゲルバーミエイシ ョンクロマトグラフで測定したポリスチレン換算重量平 均分子量Mwで、20,000~900,000である ことが好ましく、30,000~250,000である ことがより好ましい。この分子量が、20,000未満 であると、電荷輸送層の耐摩耗性が低下する傾向があ り、900,000を超えると、均一な膜厚形成が困難 になる傾向がある。前記一般式(1)で衰される繰り返 し構造単位を有するポリエステル樹脂としては、例え ば、〇一PET(鐘紡(株)製商品名)等が挙げられる。

R¹及びR²としては、例えば、メチレン基、エチレン 甚、プロピレン基、プチレン基、ペンチレン基、ヘキシ レン基が挙げられ、これらのうち、合成容易性、溶解性

等の点からエチレン基が好ましい。炭素数1~4のアル キル基であるR3、R4、R5及びR6としては、例えば、

電子写真特性等の点から、一般式(II) メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル 【化6】 R"-0-(II)

〔式中、R1、R2、R3、R4、R5及びR6は一般式 (I)におけると同意義であり、R1、R8及びR8は各 々独立に2価の有機基を示し、m及びnはm/nが1~ 10となるように選択される正の整数である〕で表され 20 る繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂であるこ

〔式中、 r は 1~6の整数である〕等が挙げられ、これ らのうち、入手容易性、機械特性等の点から、 [化8]

が好ましい。なお、一般式(II)で表される繰り返し単 位を有するポリエステル樹脂としては、最も入手容易で ある点から、一般式 (III)

[化9] $-(cH_*)_{\frac{1}{2}}$ 及び CH2 CH2 CH, (III)

〔式中、m及びnはm/nが1~10となるように選択 される正の整数である〕で表される繰り返し構造単位を 有するポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0017】また、前記―般式 (II) 及び一般式 (II D) における共重合体組成比 (m/n) は、1~10と なるように選択されることが必要であり、2~9となる ように選択されることが好ましい。この共宜合体組成比 50 アナミン、フタログアナミン、ジシアンジアミド、尿素

(m/n)が、1未満であると、樹脂が剛度になり、溶 剤に溶解し難くなり、10を超えると、樹脂が剛直にな り、溶剤に溶解し難くなる。

【0018】本発明におけるアミノ樹脂としては、特に 制限はなく、公知のものを用いることができ、例えば、 アミノ化合物(メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグ

挙げられる。

とが好ましい。 【0016】一般式 (II) における2価の有機基である R7、R8及びR9としては、例えば、

基、nープチル基、イソプチル基、tertープチル基等が

【0015】一般式(I)で表される繰り返し単位を有

するポリエステル樹脂としては、合成容易性、溶解性、

[{£7]

等)とアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンタノール、ヘキサノール等)とホルムアルデヒドとを、加熱し、脱水縮合反応させることにより得られる붙脂、前配アミノ化合物とホルムアルデヒドとを、付加縮合反応させ、次いで、前配アルコールをエーテル化反応させることにより得られるアルキルエーテル化アミノ横脂などが挙げられる。このアルキルエーテル化アミノ横脂が、耐摩耗性の点から好ましく、その市販品としては、ML2000、ML8000、ML351W(いずれも、日立化成工業(株) 製商品名)等が挙げられる。

【0019】本発明における一般式(I)で表される繰返し構造単位を有するポリエステル樹脂とアミノ樹脂の配合量は、一般式(I)で表される繰返し構造単位を有するポリエステル樹脂100重量部に対して、アミノ樹脂が1~100重量部とすることが好ましく、2~30重量部とすることがより好ましい。アミノ樹脂が、1重量部未満では、耐摩耗性が劣る傾向があり、100重量部を超えると、成膜性が劣る傾向がある。

【0020】本発明における電荷輸送性物質としては、 公知の各種のものが使用でき、例えば、フルオレン、フ ルオレノン、2, 7ージニトロー9ーフルオレノン、4 Hーインデノ(1, 2, 6) チオフェンー 4 ーオン、 3、7ージニトロージベンゾチオフェンー5ーオキシ ド、1ープロモピレン、2ーフェニルピレン、カルバゾ ール、3-フェニルカルパゾール、2-フェニルインド ール、2-フェニルナフタリン、オキサゾール、オキサ ジアゾール、オキサトリアゾール、トリフェニルアミ ン、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデ ン、各種ヒドラゾン類、スチリル化合物、ポリーNービ 30 ニルカルパゾール、ハロゲン化ポリーNーピニルカルバ ゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチ リル) -5-(4-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリ ン、ポリピニルピレン、2-フェニル-4-(4-ジエ チルアミノフェニル) -5-フェニルオキサゾール、ポ リビニルインドロキノキサリン、1, 1-ビス (p-ジ エチルアミノフェニル) -4, 4-ジフェニル-1, 3 ープタジエン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニ ルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ベンジジン、 ポリビニルピラゾリン、これらの誘導体等が挙げられ

による特性のばらつきが生ずる傾向があり、170℃を超えると、浸渍塗工を行った場合に塗膜の厚さむらが生じ、得られた感光体の位置による特性のばらつきが生ずる傾向がある。

【0022】前記溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の非ハロゲン溶剤が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を担み合わせて使用される。これらの溶剤の配合量としては、電荷輸送性物質、前記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するポリエステル増版及びアミノ樹脂の総量100重量部に対して、300~900重量部の範囲で使用することが好ましい。この配合量が、300重量部末満では、組成物の粘度が高すぎ均一な塗膜を形成することが困難となる傾向があり、900重量部を超えると、組成物の粘度が低すぎ、塗膜の膜厚が薄くなりすぎる傾向がある。

【0023】本発明の電荷輸送層用組成物における、前配一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂の配合量としては、電荷輸送性物質100重量部に対して、50~450重量部の範囲で使用することが好ましい。この配合量が50重量部未満では、皮膜特性が劣る傾向があり、450重量部を超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。

【0024】さらに、本発明の電荷輸送層用組成物には、公知の可塑剤、流動性付与剤、ピンホール制御剤等の添加剤を必要に応じて含有させることができる。これらの添加剤は、各々、電荷輸送性物質100重量部に対して、5重量部以下で使用するのが好ましい。

【0025】次に、電子写真感光体の製造法を説明する。電子写真感光体は、導電性基体上に必要に応じて下引き層を設けた後に電荷発生層及び電荷輸送層を形成することによって得られる。ここで、導電性基体としては、金属(アルミニウム、鉄、鍋、ニッケル等)、導電処理した紙又はプラスチックのフィルム、シート及びシームレスベルト、金属板のフィルム状シート及びシームレスベルト、金属板のフィルム状シート及びシームレスベルト、金属ドラムなどの導電体が挙げられる。

【0026】上記の導電性基体上に、必要に応じて使用される下引き層としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、ジルコニア、チタン酸、ジルコン酸、ランタン鉛、チタンプラック、シリカ、チタン酸鉛、チタン酸パリウム等の微粒子、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、カゼイン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、ポリビニルブチラール樹脂等が挙げられ、これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。中でも、微粒子を使用すると、微粒子に樹脂が吸着され、平滑な皮膜を得ることができるため、微粒子と樹脂を併用することが好ましい。

【0027】下引き層を形成する方法としては、前記微粒子及び/又は樹脂を溶剤に分散、溶解した溶液を導電性基体上に浸渍塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アプリケータ塗工法、ワイヤバー塗工法等の塗工法を用いて塗工し、乾燥して形成することができる。

【0028】このとき用いる溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、セロソルブ、メタノール、イソプロピルアルコール、イソプチルアルコール、nープチルアルコール、イソプチルアルコール、nープチルアルコールをが挙げられる。下引き層の厚さは、0.01~ 20.0μ mとすることが好ましく、0.1~ 3.0μ mとすることがより好ましい。この厚さが、 0.01μ m未満であると、下引き層を均一に形成するのが困難となる傾向があり、 20.0μ mを超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。上記のようにして下引き層を形成した後、この層の上に電荷発生層及び電荷輸送層を、順次積層し、形成することができる。

【0029】本発明において、電荷発生層に用いられる 光導電性物質としては、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ 20 系、トリスアゾ系、ベンゾイミダゾール系、多環式キノ リン系、インジゴイド系、キナクリドン系、フタロシア ニン系、ナフタロシアニン系、ピロロピロール系、ペリ レン系、メチン系等の光照射により電荷を発生する公知 の有機顔料が挙げられる。

【0030】電荷発生層を前記光導電性物質のみを用いて形成する場合には、真空蒸着法等が使用され、また、電荷発生層を前記光導電性物質と他の成分とを用いて形成する場合には、前記光導電性物質、結合剤及び可塑剤並びに硬化触媒、流動性付与剤、ピンホール制御剤等の必要に応じて使用される添加剤を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケチン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、セロソルブ、メタノール、イソブロピルアルコール、イソブチルアルコール、ローブチルアルコール等の溶剤及びこれらの混合溶剤に、均一に溶解又は分散させた電荷発生層形成用塗液を調製し、前記塗液を下引き層の上に浸液塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アプリケータ塗工法、ワイヤバー塗工法等の塗工法で塗工し、乾燥して形成することができる。

【0031】結合剤としては、例えば、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル 樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソプレン樹脂、メラミン樹脂、ペンゾグアナミン樹脂、ポリアクリロコプレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ホルマール樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル/塩化ビニル共量合体、ポリエステルカーボネート 50

歯脂等が挙げられる。また、熱及び/又は光硬化性樹脂も使用できる。いずれにしても、電気絶縁性で通常の状態で皮膜を形成できる樹脂であれば、特に制限はない。【0032】上記のように、電荷発生層を前記光導電性物質と他の成分とを用いて形成する場合には、電荷発生層中の結合剤機脂の配合量は、光導電性物質100重量部に対して、5~200重量部とすることが好ましく、10~100重量部とすることがより好ましい。この配合量が、5重量部未満では、電荷発生層の皮膜が不均一となりやすく、画質が劣る傾向があり、200重量を超えると、感度が低下し、残留電位が高くなる傾向があ

10

【0033】可塑剤としては、例えば、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられる。硬化触媒としては、例えば、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸系が挙げられる。また、流動性付与剤としては、例えば、モダフロー(モンサントケミカル社製)、アクロナール4F(パスフ社製)等が挙げられる。さらに、ピンホール制質剤としては、例えば、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは、各々、前記光導電性物質に対して5重量部以下で使用することが好ましい。

【0034】電荷発生層の厚さは、0.01~2.0 μ mとすることが好ましく、0.1~0.8 μ mとすることが好ましい。この厚さが、0.01 μ m未満であると、電荷発生層を均一に形成するのが困難になる傾向があり、2.0 μ mを超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。上記のようにして電荷発生層を形成した後、この層の上に、さらに上記のようにして製造した電荷輸送層用組成物を浸漬塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アプリケータ塗工法、ワイヤバー塗工法、ロール塗工法、アプリケータ塗工法、ワイヤバー塗工法できる。電荷輸送層の厚さは、5~50 μ mとすることができる。電荷輸送層の厚さは、5~50 μ mとすることが好ましい。この厚さが、5 μ m未満であると、初期に電位が低くなりやすい傾向があり、50 μ mを超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。

【0035】本発明の電子写真感光体には、耐摩耗性の 点から、電荷輸送層の上にさらに保護層を形成すること ができる。保護層の膜厚は、 $0.01\sim10\mu$ mとする ことが好ましく、 $0.1\sim3\mu$ mとすることがより好ま しい。この膜厚が、 0.01μ m未満では、保護層の効 果がなく、耐久性に劣る傾向があり、 10μ mを超える と、感度が低下し、残留電位が増大する傾向がある。

【0036】本発明の電子写真感光体を使用して印字を行う場合には、従来と同様に帯電、露光を行った後、現像を行い、普通紙上に画像を転写し、定着することができる。

0037]

11

【実施例】次に、実施例により本発明を詳述する。 【0038】以下の例中に用いる各材料を次に列記す る。括弧内にはその略号を示す。

(a) 電荷を発生する光導電性物質

医性物質
$$C = CH - CH = C$$

$$C_2 H_5$$

$$C_2 H_5$$

$$C_3 H_6$$

1、1-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-4、4 ージフェニルー1. 3ープタジエン(PBD)(高砂香 料工業(株)製)

(A) 下引き層用

(日本リルサン(株)製)

②メラン2000 (ML2000) (結合ホルムアルデ ヒド数4.0、メチロール基数1.0のブチルエーテル 化メラミン樹脂)、固形分50重量%(日立化成工業 (株)製)

(B) 電荷発生層用

プロム化フェノキシ樹脂

YPB-43 (YPB-43)、固形分40重量% (東 【化12】 O-CH2 $CH_2-O-C=O$ CH2 CH2 O

O-PET (O-PET)、m/n=7/3、固形分1 00重量% (鏈紡(株)製)

③下記の繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹 腊

[(L13]

TS-2050 (TS-2050)、固形分100重量 %(帝人化成(株)製)

④アミノ樹脂

メラン2000 (ML2000) (結合ホルムアルデヒ ド数4.0、メチロール基数1.0のブチルエーテル化 メラミン樹脂)、固形分50重量%(日立化成工業(株) so 上に浸渍塗工法で塗工し、140℃で30分間乾燥し

τ型無金属フタロシアニン (τ-HzPc) (東洋イン キ工業(株)製)

12

(b) 電荷輸送性物質

都化成(株)製)

【0039】(C)電荷輸送層用

①下記の繰り返し構造単位を有するポリカーポネート樹 脂

[化11]

レキサン141-111 (L141)、 園形分100重 量%(ゼネララル エレクトリック社製)、

②下記の繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂

メラン365 (ML365) (結合ホルムアルデヒド数 1. 6、メチロール基数 0. 2のプチルエーテル化ベン ソグアナミン樹脂)、固形分60重量%(日立化成工業 (株)製)

【0040】実施例1

MX1970 70g、ML2000 140g及びト リメリット酸4.2gを、メチルエチルケトン3600 gに完全に溶解させ、この溶液をアルミニウムドラム (外径120㎜、長さ486㎜、厚さ4㎜)の上に浸渍 塗工法で塗工し、120℃で30分間乾燥して、膜厚 $0.3 \mu m$ の下引き層を形成した。次に、 $\tau - H_2 P c$ 100g、YPB-43 200g及びテトラヒドロ

フラン3700gを、超音波分散機を用いて80時間分 散し、得られた電荷発生層用塗工液を、上記の下引き層

13

て、膜厚0.3 μ m の電荷発生層を形成した。次に、PBD 140g、O-PET 234g及びML2000 43gをテトラヒドロフラン2400gに溶解し、この溶液を浸潤塗工法により、前配電荷発生層上に塗工し、100℃で30分間乾燥して、膜厚18μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を形成した。

【0041】得られた電子写真感光体の光応答性、画質 (初期及び100KP印字後)及び100KP印字後の 膜厚減少量を下記の方法で評価し、結果を表1に示し た。光応答性:光減衰測定(縁屋電気社製、シンシア3 0)を用いて、表面電位が-700Vとなるようにコロ ナ帯電させ、波長780mの光を20ms照射した場合 に、Voが-350Vになるのに要する時間(ミリ秒) を測定した。画質:画像評価機(負帯電、反転現像方 式)を用いて、初期及び100KP印字後のかぶり、黒 点、白抜け、フィルミングを目視で確認した。なお、表 面電位は一700V、パイアス電位は一600Vとし た。また、思地の画像温度を、マクベス反射濃度計(A division of kollmergen Corporation社製) で測定し た。100KP印字後の膜厚減少量:初期及び100K 20 P印字後の膜厚の変化を表面粗さ計タリーサーフ(ラン ク・テイラー・ホブソン社製)で測定した。

【0042】実施例2

実施例1と同様にして、下引き層を形成し、電荷発生層を形成した後、PBD140g、O-PET 234g 及びML365 43gをテトラヒドロフラン2400gに溶解した以外は、実施例1と同様にして、膜厚17μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を形成した。得られた電子写真感光体の光応答性、画質(初期及び100KP印字後)及び100KP印字後の膜厚減少量を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0043】実施例3

実施例1と同様にして、下引き層を形成し、電荷発生層を形成した後、PBD140g、O-PET 182g 及びML365 130gをテトラヒドロフラン240 0gに溶解した以外は、実施例1と同様にして、膜厚17μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を形成した。得られた電子写真感光体の光応答性、固質(初期及び100KP印字後)及び100KP印字後の膜厚減少量を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

14

【0044】比較例1

実施例1と同様にして、下引き層を形成し、電荷発生層を形成した後、PBD140g及びL141 260gをテトラヒドロフラン2400gに溶解した以外は、実施例1と同様にして、膜厚17μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を形成した。得られた電子写真感光体の光応答性、画質(初期及び100KP印字後)及び100KP印字後の膜厚減少量を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0045】比較例2

実施例1と同様にして、下引き層を形成し、貸荷発生層を形成した後、PBD140g及びTS-2050 260gをテトラヒドロフラン2400gに溶解した以外は、実施例1と同様にして、膜厚16μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を形成した。得られた電子写真感光体の光応答性、画質(初期及び100KP印字後)及び100KP印字後の腹厚減少量を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0046】比較例3

実施例1と同様にして、下引き層を形成し、電荷発生層を形成した後、PBD140g及びO-PET 260gをテトラとドロフラン2400gに溶解した以外は、実施例1と同様にして、膜厚17μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を形成した。得られた電子写真感光体の光応答性、画質(初期及び100KP印字後)及び100KP印字後の膜厚減少量を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

[0047]

【表1】

16

and the state of											
	•	奥蓬例 1	突旋例 2	実性例3	比较例 I	比較例 2	比較例3				
光あ答性(25℃)	(ミリ秒)	18	1 7	18	18	18	18				
	かぶり	なし	なし	なし	多発	なし	なし				
	点 点	なし	なし	なし	多発	なし	なし				
初 粕 盲 菌	白 ヌ ケ	なし	なし	た し	多 発	なし	なし				
·	フィルミング	なし	なし	‡ し	有·	なし	たし				
	百条温度	1.4	1.4	1.4	1.2	1 - 4	1.4				
,	かぶり	なし	なし	なし	評価せず	なし	なし				
	点 点	なし	なし	なし	評価せず	なし	☆ し				
100KP印字後画面	白ヌケ	なし	なし	なし	評価せず	あり	なし				
	フィルミング	なし	なし	≱ ₺	評価せず	なし	なし				
	百条浪皮	1.4	1.4	1.4	評価セザ	1. 3	1.4				
100KP印字後の膜	厚減少量(Д四)	2.0	1.8	2.0	評価セず	4.0	3.0				

【0048】表1から、実施例1~3の電子写真感光体 は、光応答性が良好で、初期の画質にも100KP印字 後の画質にも、かぶり、黒点、白ヌケがなく、また、電 荷輸送層表面のトナーフィルミングに起因する黒いスジ 状欠陥がなく、画像濃度も良好であり、100KP印字 後の膜厚減少量も、1.8~2.0 µmと少なく、耐摩 耗性が良好であった。また、比較例1の電子写真感光体 は、光応答性は良好であり、画像濃度も良好であった が、初期の画質で、かぶり、黒点、白ヌケが多く発生 し、電荷輸送層表面のトナーフィルミングに起因する黒 いスジ状欠陥も発生したため、100KP印字後の評価 は行わなかった。また、比較例2の電子写真感光体は、 光応答性は良好であり、画像濃度も良好であり、初期の 画質には、かぶり、黒点、白ヌケがなく、また、電荷輸 送層表面のトナーフィルミングに起因する黒いスジ状欠 陷がなかったが、100KP印字後の画質には、白ヌケ が発生しており、100KP印字後の膜厚減少量は、 4. 0μmと大きく、耐摩耗性が劣っていた。また、比 40 較例3の電子写真感光体は、光応答性が良好で、初期の 画質にも100KP印字後の画質にも、かぶり、黒点、 白ヌケがなく、また、電荷輸送層表面のトナーフィルミ ングに起因する黒いスジ状欠陥がなく、画像遺産も良好 であったが、100KP印字後の膜厚減少量は、3.0

μmと大きく、耐摩耗性が劣っていた。 【0049】

【発明の効果】 請求項1記載の電荷輸送層用組成物は、 これを用いて形成した電荷輸送層中の電荷輸送性物質と 結合剤のポリエステル樹脂の混合状態を、極めて均一な ものとすることができ、また、アミノ樹脂による架橋に より膜を強固にできるため、前記電荷輸送層を有する電 子写真感光体を、高速プリンタに搭載し、これを用いて 連続印字した場合に、かぶり、黒点、白ヌケ、フィルミ ングのない優れた画質を生じ、耐摩耗性も良好で、長寿 命である。請求項2記載の電荷輸送層用組成物は、請求 項1記載の電荷輸送層用組成物の効果を奏し、さらに合 成容易性、溶解性、電子写真特性が優れる。請求項3記 載の電荷輸送層用組成物は、請求項2記載の電荷輸送層 用組成物の効果を奏し、さらに入手容易性、機械特性が 優れる。請求項4記載の電荷輸送層用組成物は、請求項 3記載の電荷輸送層用組成物の効果を奏し、より耐摩耗 性が優れ、長寿命である。請求項5記載の電荷輸送層用 組成物は、請求項4配載の電荷輸送層用組成物の効果を 奏し、さらに環境保護の観点に優れる。 請求項6 記載の 電子写真感光体は、高速応答性、高画質、高印字枚数、 長寿命を必要とするプリンタへ極めて有利に適用するこ とができる。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 圭一 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社山崎工場内